

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

MARIE-LOUISE ALLAIS

1^{re} THÈSE. — « BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE DE MACROMOLÉCULES.
MESURES, PAR COMPENSATION SUR DES ÉCHANTILLONS
D'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Janvier 1962 devant la Commission d'examen.

MM. LUCAS R,

Président.

CHAMPETIER,
ROUAULT.

} *Examineurs.*

IMPRIMERIE DURAND
LUISANT-CHARTRES

—
1963

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

MARIE-LOUISE ALLAIS

1^{re} THÈSE. — « BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE DE MACROMOLÉCULES.
MESURES, PAR COMPENSATION SUR DES ÉCHANTILLONS
D'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Janvier 1962 devant la Commission d'examen.

MM. LUCAS R,	<i>Président.</i>
CHAMPETIER,	} <i>Examineurs.</i>
ROUAULT.	

IMPRIMERIE DURAND
LUISANT-CHARTRES

—
1963



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen N. ZAMANSKY.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ULRICH	T	Physiologie Végétale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appl.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
PERES	T	Mécaniques des fluides et applications.	CHADEFAUD	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
PREVOST	T	Chimie organique	SALEM	T	Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
WYART	T	Minéralogie et Cristal.	DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
TEISSIER	T	Zoologie.	EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).	FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
MONNIER	T	Physiologie Générale.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	ROCH	T	Géologie.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	TERMIER	T	Paléontologie stratig.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
COULOMB	T	Physique du Globe.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).	RIZET	T	Génétique (Orsay).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
DRACH	T	Zoologie.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique Théorique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
EPHROSSI	T	Génétique.	SOUGHAY	T	Chimie générale.
RIVIÈRE	T	Géologie SPCN et sédim.	AIGRAIN	T	Électrotechnique gén.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
R. LUCAS	T	Recherches Physiques.	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
MORAND	T	Physique Enseignement.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides.
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.	LEDERER	T	Chimie biologique.
DANJON	T	Astronomie.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	BELLAI	T	Géologie (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	COTTE	T	Physique électricité.
EICHORN	T	Botanique.	J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	A. MICHEL	T	Chimie Minérale (Orsay).
THELLIER	T	Physique du Globe.	OLMER	T	Énergétique générale.
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PONCIN	T	Mécanique Générale.	BARCHIEWITZ	T	Chimie Physique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.	BROSSEL	T	Physique atomique.
QUELET	T	Chimie Organique.	BUSER		Physiologie comparée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	CAMUS		Physiologie Vég. (B.M.P.V.).
CHAMPETEIER	T	Chimie macromoléculaire.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
JUNG	T	Pétrographie.	MOYSE	T	Physiologie Vég. (Orsay).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	NOIROT		Évolution des Êtres Org.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay.)
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	POSSOMPES	T	Zoologie.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.	TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité.
AMIEL	T	Chimie générale.	TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.	VILLE	T	Économétrie.
J. P. MATHIEU	T	Physique (Optique).	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	DODE	T	Chimie (Orsay).
MAY	T	Zoologie (Orsay).	FREYMAN	T	Recherches Physiques.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	GUINOCHET	T	Biol. Vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
JOST	T	Physiologie comparée.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	DENY	T	Mathématiques Gén. Orsay.
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.	GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.	G. LUCAS	T	Géologie.
BENARD	T	Chimie Minérale.	ALLARD	T	Chimie Physique.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Énergies (Orsay).
DUGUÉ	T	Statistiques Mathématiques.	BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	M ^{me} ALBE-FESSARD ..		Psychophysiologie.
			FRIEDEL		Physique des Solides (Ors).

M. JULIA	Études des Moléculaires naturelles complexes.	D. CURIE.....	Physique (M.G.P.).
LENDER.....	T Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay.	DURAND-DELGA	Géologie.
MAGAT	Physico-chimie des radioéléments.	FREON	T Chimie organique (Orsay).
M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.	HELLER	Physiologie végétale.
MONOD	T Chimie du métabolisme.	TORTRAT	Calcul des Probabilités.
BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
DE POSSEL	T Analyse numérique.	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.).
CHARLOT	T Chimie analytique.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim.
HAISSINSKY	T Radiochimie.	M ^{lle} FOURCROY	Théor. et à la Phys. Nucléaire.
LEMÉE	T Physiol. Vég. (B.M.P.V.) (Orsay).	M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	Biol. Végétale (S.P.C.N.).
GUERIN	T Chimie (M.P.C.). (Orsay).	M ^{lle} VEIL	T Méc. Analytique et Méc. céleste.
M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	Physiologie Générale.
JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay).	T Microbiologie.	T Méca. Phys. et Expérim.
MATTLER	T Physique (S.P.C.N.).	T Métallur. des métaux Nucl.	T Physique (P.C.B.) (Orsay).
L. MICHEL	Phys. Théor. des Htes Énergies (Orsay).	T Mécanique générale.	T Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
BERGERARD	Zoologie (Orsay).	T Mécanique générale (Orsay).	T Mécanique générale (Orsay).
BERTEIN	Électronique (Orsay).	T Géographie phys. et Géol. Dynamique	Mécanique des Fluides.
BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay).	Physiologie Animale.	Physiologie Animale.
M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et Méc. Physique	Physique de l'exosphère.	Botanique II (Orsay).
ELLENBERGER	Géologie appli. s ^{le} terr.	Botanique II (Orsay).	Biologie Animale (P.C.B.).
FRANC	Biol. Animale (P.C.B.).	Chimie (P.C.B.).	Chimie (P.C.B.).
SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).	Tech. Math. de la Phys.	Antropologie.
STOLKOWSKI	Physiologie générale.	T Botanique II (Orsay).	Physique (E.N.S.) (Orsay).
ACHER	Chimie Biol. (Orsay).		
BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).		
BEAUMONT	Biologie animale (S.P.C.N.).		
BLAMONT	Géophysique Ionosphère.		
BOURREAU	Botanique.		

Secrétaire général.... R. POUILLAIN.



BIREFRINGENCE ÉLECTRIQUE DE MACROMOLÉCULES. MESURES, PAR COMPENSATION, SUR DES ÉCHANTILLONS D'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE

par MARIE-LOUISE ALLAIS

Introduction.

La biréfringence des corps, phénomène dû à l'anisotropie de ceux-ci à l'échelon moléculaire, qui se répercute sur la valeur de l'indice de réfraction par l'intermédiaire de la polarisation électrique, peut être naturelle ou artificielle; tout champ de forces provoqué dans le milieu où baignent les molécules, susceptible d'agir sur celles-ci, peut susciter une telle anisotropie.

En particulier le phénomène de biréfringence électrique, étudié depuis 1875, découvert par KERR, sur des corps solides transparents, peut être provoqué sur des solutions. Lorsque le soluté se présente à des concentrations suffisamment faibles, les molécules ne présentent, vis-à-vis les unes des autres, aucune action pouvant perturber le phénomène provenant du champ électrique appliqué. Il est alors possible d'étudier le comportement individuel des molécules.

Une extension naturelle de cette étude effectuée sur de nombreux corps, très divers de propriétés, est l'effet KERR provoqué sur des solutions de macromolécules; celles-ci, flexibles enroulées ou rigides, présentent de grandes difficultés dans le calcul de leurs moments électriques et de leurs polarisabilités. L'étude du phénomène de KERR pourrait apporter des données expérimentales supplémentaires pour la résolution de ce problème.

Détermination de l'expression de la constante de Kerr.

Des molécules de moment électrique, soit *permanent*, $\vec{\mu} = m \cdot \vec{a}$, soit *induit* par un champ électrique, soit (permanent + induit), se trouvent, sous l'influence d'un tel champ électrique, réparties angulairement de telle sorte qu'il existe un équilibre statistique entre l'orientation des doublets résultants et le mouvement brownien d'agitation thermique.

L'énergie qui entre en jeu dans l'expression de la loi de BOLTZMANN est celle que possède un ou les moments électriques considérés.

Ces deux sortes de moments ne sont, en définitive, que les coefficients intervenant dans les premiers termes de la série exprimant, de la manière la plus générale, l'énergie potentielle de la molécule à partir

des potentiels existant aux emplacements des différents corpuscules, en fonction des coordonnées de ces points.

C'est-à-dire qu'une symétrie encore plus grande dans la structure de la molécule laisserait celle-ci sans moment dipolaire ni quadrupolaire, mais aucun phénomène n'a, jusqu'à l'heure actuelle, mis ce dernier moment en évidence (octupole) (*).

Deux sortes de grandeurs caractérisant une molécule donnée sont donc à envisager, du point de vue de l'action d'un champ électrique sur cette molécule :

1° Les composantes du moment dipolaire, permanent;

2° Les composantes du moment quadrupolaire, induit, qui sont fonction de la grandeur et de l'orientation du champ électrique appliqué par rapport aux axes de coordonnées solidaires de la molécule.

Si ξ_i, η_i, ζ_i sont les coordonnées de la i^e particule électrisée le premier moment a pour composantes :

$$\Sigma e_i \xi_i, \quad \Sigma e_i \eta_i, \quad \Sigma e_i \zeta_i,$$

Les constantes qui entrent en jeu dans le deuxième cas sont les 6 grandeurs :

$$\begin{aligned} \theta_{11} &= \Sigma e_i \xi_i^2 & \theta_{12} &= \Sigma e_i \xi_i \eta_i \\ \theta_{22} &= \Sigma e_i \eta_i^2 & \theta_{23} &= \Sigma e_i \eta_i \zeta_i \\ \theta_{33} &= \Sigma e_i \zeta_i^2 & \theta_{31} &= \Sigma e_i \zeta_i \xi_i \end{aligned}$$

Comme dans le cas des indices de réfraction, ces constantes peuvent se ramener à 3, par un choix judicieux des axes, à partir desquelles on peut définir les 3 polarisabilités principales, α_i , d'une molécule. Dans le cas où l'on peut, sans trop d'erreur, confondre une molécule avec un ellipsoïde de révolution, allongé ou aplati, les 3 polarisabilités se ramènent à 2, l'une suivant l'axe de révolution, et l'autre suivant un axe transversal.

Cette représentation a été utilisée par LANGEVIN (2) dans sa théorie de l'orientation moléculaire interprétant le phénomène de KERR pour des molécules assimilées à des ellipsoïdes de révolution, donc caractérisées par deux polarisabilités α_1 et α_2 , et dépourvues de moment dipolaire.

(*) Jusqu'en 1929, voir réf. 1.

Max BORN ⁽³⁾ étendit le calcul à des molécules d'ellipsoïdes de polarisabilités quelconques, douées, de plus, d'un moment permanent différent de zéro.

La considération de l'énergie d'une molécule située dans le cas le plus général, c'est-à-dire dotée d'une part d'un moment permanent p^0 de composantes $p_x^0 p_y^0 p_z^0$ d'autre part de polarisabilités p_x, p_y, p_z suivant ses 3 axes principaux donne à celle-ci la valeur :

$$u = - (p_x^0 E'_x + p_y^0 E'_y + p_z^0 E'_z) - \frac{1}{2} (p_x E'^2_x + p_y E'^2_y + p_z E'^2_z).$$

Les indices de réfraction sont ensuite calculés, dans les 3 directions de l'espace, en partant des polarisations provoquées par le champ électrique extérieur et par le champ électrique de l'onde lumineuse, par sommation des éléments des tenseurs optiques des molécules; on obtient finalement, dans la constante de KERR, deux termes généralement désignés par Θ_1 et Θ_2 , correspondant, l'un au terme de distorsion, l'autre au terme d'orientation, dont la valeur, à un facteur près, se présente sous la forme :

$$\Theta_1 = \frac{1}{kT} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)]$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{k^2 T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)]$$

a_i : polarisabilités électrostatiques;
 b_i : — optiques;
 μ_i : composantes du moment électrique ⁽⁴⁾.

D'autres auteurs approfondirent le calcul, en particulier RAMAN et KRISHNAN ⁽⁵⁾ qui tinrent compte de l'anisotropie du milieu entourant chaque molécule, créée par la molécule, et leurs résultats théoriques donnèrent une coïncidence meilleure avec le réel que les formules admises jusqu'à ce jour (*). Le calcul postule que le champ de polarisation agissant sur une molécule est différent le long des 3 axes d'un ellipsoïde centré sur la molécule et proportionnel, le long de ces 3 axes, à 3 coefficients $p_1 p_2 p_3$ qui les caractérisent et affectent la susceptibilité.

Un assez grand nombre de composés chimiques, en particulier organiques, furent étudiés ⁽⁶⁾ et leur constante de KERR, qui exprime, toutes choses égales d'ailleurs, la différence provoquée entre les indices ordinaire et extraordinaire du cristal mono-axe ainsi créé d'une manière instantanée par le champ électrique, fut fréquemment exprimée en fonction de celle du sulfure de carbone; la constante

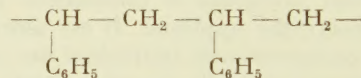
de cette substance avait été mesurée avec une grande précision par CHAUMONT pour différentes radiations du mercure ⁽⁷⁾. En particulier, la valeur de la constante pour la radiation verte, $\lambda = 546 \mu\mu$, est $B_v = 3,6315$ avec une précision proche du 1/1000^e (2^e loc. cit. p. 77).

Biréfringence électrique des macromolécules.

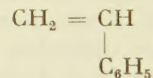
Il était naturel d'essayer d'obtenir les valeurs des constantes de KERR des macromolécules en particulier des hauts polymères synthétiques. Théoriquement, le problème fut étudié en 1944 par PETERLIN ⁽⁸⁾ mais pratiquement aucune mesure ne fut effectuée, sauf certaines dans divers laboratoires, dont les résultats ne furent pas publiés.

Je tentai l'essai sur 3 hauts polymères non réticulés, dont le squelette était constitué par la répétition linéaire du même motif, autant que possible de poids moléculaire peu élevé parmi les premiers termes des séries.

Le premier haut polymère étudié fut le polystyrène ou polystyrolène



dû à la polymérisation du motif



en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Le mode opératoire était, à quelques variantes près, celui utilisé par MM. LUCAS et SCHWOB ⁽⁹⁾.

La source est ici (fig. 1) une lampe à vapeur de mercure, soit Mazda HP 300, soit Philips Philora de 500 watts à circulation s'eau (débit minimum : 3,5 l/mn), alimentée sous tension élevée à l'aide d'un transformateur 220-1 500 V; elle est fixée à un support mobile à crémaillère et coiffée d'une boîte de tôle noircie munie de fenêtres et d'orifices permettant le passage d'une circulation d'air comprimé.

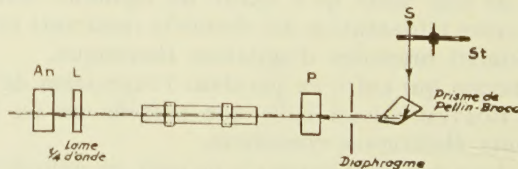


Fig. 1.

La colonne lumineuse de la lampe envoie son image fournie par la lentille d'entrée du bras récepteur

(*) Cette anisotropie jouant un rôle sensible lorsque le milieu devient plus dense, en particulier lors du passage de l'état de vapeur à l'état liquide.

d'un monochromateur sur la fente, réglable en largeur, de celui-ci. Ce bras présente une encoche, pratiquée entre la lentille et la fente, qui permet l'occultation périodique de la lumière par la partie périphérique du cercle de plexiglas noirci par secteurs qui constitue le stroboscope.

Le spectre très petit et très intense obtenu après traversée du prisme de PELLIN-BROCA ⁽¹⁰⁾, est projeté sur un disque percé d'un orifice circulaire de 1 m/m de diamètre, réglable dans son propre plan, en principe centré sur l'axe du dispositif polariseur. Le monochromateur comporte un dispositif de réglage permettant de faire défiler les différentes raies du spectre devant cet orifice.

Le moteur synchrone sur lequel était monté le stroboscope effectuait 1 500 t/mn, et le disque présentait quatre secteurs de 10°, situés à 90° les uns des autres, qui étaient restés transparents. De cette manière la lumière passait à des intervalles de temps séparés par $\frac{60}{1\,500 \times 4} = 1/100^e$ de sec.,

c'est-à-dire toutes les 1/2 périodes de la tension appliquée sur la cellule de KERR. Si donc la lumière passait lorsque la fente était axée, dans le temps, sur la valeur maximum de la tension, l'effet KERR étant proportionnel au carré de la valeur instantanée, tous les effets optiques identiques se superposaient grâce à la persistance des impressions lumineuses, et permettaient une mesure correspondant à une valeur instantanée de la tension, sans effet de moyenne.

Le faisceau monochromatique traverse ensuite le polariseur P et la mesure de la biréfringence provoquée sur ce faisceau par la traversée de la cellule de KERR consiste à transformer la lumière elliptique obtenue par une lame quart d'onde, et ensuite à mesurer, à l'aide d'un analyseur à pénombre, la rotation obtenue pour le plan de polarisation.

La cellule de KERR, centrée sur le faisceau à l'aide de mécanismes permettant les différentes rotations et translations nécessaires, a ses électrodes horizontales.

Le réglage initial consiste à envoyer sur cette cellule remplie d'un liquide, soit à étudier, soit de référence, un faisceau de la radiation choisie polarisé à 45° par rapport aux lignes de force du champ électrique, ici vertical.

On a ainsi (fig. 2) une masse de liquide ABCD.A'B'C'D', dans laquelle on désire provoquer la biréfringence, comprise entre les 2 électrodes dont les faces internes en regard sont horizontales,

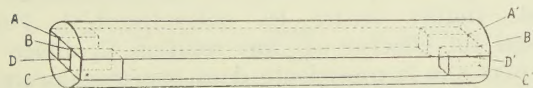


Fig. 2.

chaque électrode étant reliée à un pôle d'un transformateur H.T.

Faisons abstraction pour l'instant du fait que la tension électrique à laquelle est soumise ce liquide est sinusoïdale (*) et considérons sa valeur instantanée H, (qui est en réalité la valeur moyenne pendant le très court passage de la lumière) qui peut être, le long de sa variation sinusoïdale, une des valeurs quelconques explorées par le dispositif stroboscopique.

La vibration lumineuse, à 45° de la direction du champ électrique, qui tombe à l'entrée de la cellule de KERR, peut être décomposée en deux vibrations perpendiculaires, l'une verticale, l'autre horizontale, qui sont en phase avant d'avoir pénétré dans le liquide (fig. 3).

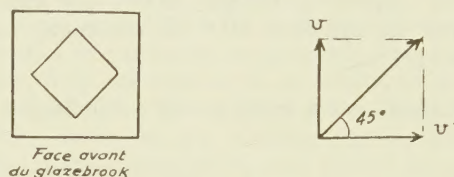


Fig. 3.

En entrant dans le liquide, la radiation v , qui vibre verticalement, devient le rayon extraordinaire, qui se propage conformément à l'indice n_e ; la radi-

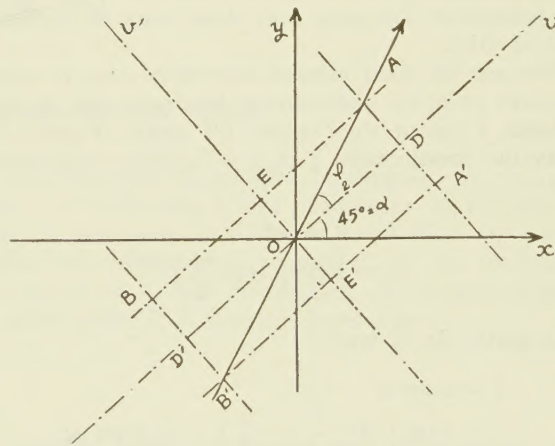


Fig. 4.

tion vibrant horizontalement, v' , devient le rayon ordinaire qui se propage conformément à l'indice n_0 . A la sortie de la masse de liquide

ABCD — A'B'C'D'

(*) Sur les grands avantages de l'application d'un champ sinusoïdal, voir ⁽⁹⁾.

ces deux composantes peuvent être exprimées par :

$$x = \frac{A}{\sqrt{2}} \cos \omega t$$

$$y = \frac{A}{\sqrt{2}} \cos (\omega t - \varphi)$$

avec

$$\varphi = \frac{\omega l(n_e - n_o)}{c} = \frac{2\pi l}{cT} (n_e - n_o) = \frac{2\pi \delta}{\lambda}$$

δ étant la différence de marche que la biréfringence électrique fait naître entre les 2 rayons.

Les amplitudes des 2 mouvements rectangulaires composants étant égales, on obtient une ellipse dont les axes principaux sont les bissectrices des axes de coordonnées.

Si l'on appelle β l'angle AOA' des diagonales avec l'axe de symétrie DD' du rectangle, on a la relation (11) :

$$\pm \sin 2\beta = \sin 2\alpha \sin \varphi \quad \text{or} \quad \sin 2\alpha = 1$$

d'où

$$\beta = \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi \delta}{\lambda}$$

La lumière elliptique ainsi obtenue tombe sur une lame de mica, d'épaisseur quart d'onde pour la radiation utilisée, dont l'orientation par rotation autour de l'axe moyen du faisceau est telle que ses lignes neutres soient parallèles aux directions privilégiées du polariseur; ses axes sont donc ceux de l'ellipse, OU et OU'.

Prenons ces axes comme nouveaux axes de coordonnées pour les phénomènes lumineux qui se produisent à partir de l'entrée du quart d'onde; les nouvelles coordonnées ξ et η à l'entrée s'expriment par

$$\xi = a \sin \omega t$$

$$\eta = b \sin \left(\omega t \pm \frac{\pi}{2} \right)$$

à la sortie de la lame

$$\xi = a \sin \omega t$$

$$\eta = b \sin \left(\omega t \pm \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} \right) = \pm b \sin \omega t.$$

La lumière est devenue rectiligne, la vibration se faisant suivant l'une ou l'autre des diagonales du nouveau rectangle de Lissajous.

Il suffit alors de tourner l'analyseur, soit simple, soit à pénombre, de

$$\beta = \frac{\pi \delta}{\lambda}$$

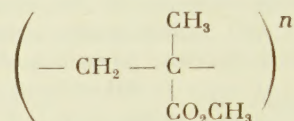
pour obtenir la différence de marche $\delta = l\Delta n$

provoquée par le champ électrique dans la cellule de KERR.

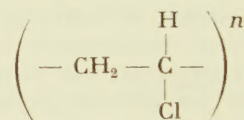
$$\frac{\delta}{\lambda} = B l h^2 \quad \text{d'où} \quad \Delta n = \lambda B h^2.$$

Examen de solutions de quelques hauts polymères du type styrolène.

Les hauts polymères qui furent mis en solution dans le but de les examiner optiquement sous champ électrique sont d'une structure simple non réticulée comme le polystyrolène qui fut essayé en premier: ce sont, outre ce dernier, le polyméthacrylate de méthyle ou

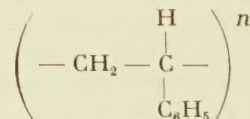


et le chlorure de polyvinyle,



Le choix du solvant présente dans chacun des cas une importance cruciale, comme nature physique et comme ordre de grandeur de biréfringence.

Étude du polystyrolène:



Celui-ci me fut fourni en granulés de quelques millimètres de dimensions maxima, comportant une dose infime de lubrifiant, par une maison Américaine de produits plastiques.

Après quelques essais préliminaires, destinés à obtenir une solution dans le tétrachlorure de carbone dont la viscosité soit optimum pour le remplissage délicat de la cellule, on partit d'une solution C₁ composée de

300 cm³ CCl₄ R.P.
50 cm³ granulés de polystyrène soit environ 30 g.

Cette solution s'étant révélée trop opaque et trop visqueuse pour remplir convenablement la cellule (bulles contre les anfractuosités), l'essai optique fut effectué sur une solution C₂ diluée 5,8 fois plus que la précédente dans le tétrachlorure de carbone.

Cette dernière solution soumise à une tension de 9 600 volts pour une distance d'électrodes de 5,3 m/m c'est-à-dire un champ électrique de

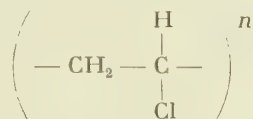
$$\frac{9\,600}{5,3} = 60 \text{ u.e.s.}$$

ne donna lieu à aucune biréfringence électrique appréciable.

Même résultat négatif, autrement exprimé, en ce qui concerne le *second corps macromoléculaire étudié*: sa dissolution s'effectuait dans un solvant de constante moins négligeable que le précédent, à savoir le benzène ($0,595 \cdot 10^{-7}$). Une solution de 280 mg de polyméthacrylate de méthyle dans 270 cm³ de benzène ne montra pas d'autre biréfringence que celle du benzène.

Troisième corps macromoléculaire étudié:

Chlorure de polyvinyle



Ce fut le cyclohexanone qui fut choisi comme premier solvant — malheureusement les essais ayant pour but de déterminer la constante de KERR du solvant ne permirent pas, pour une raison qui nous échappe, de faire la moindre mesure.

L'acétate de polyvinyle, que l'on peut déduire du corps macromoléculaire précédent en y remplaçant le chlore par le radical acétique, étant soluble dans le benzène, un essai fut tenté comme dans le deuxième exemple cité, et donna sensiblement le même effet KERR.

L'essai dans une cellule de KERR d'une solution de chlorure de polyvinyle dissous à chaud dans le chlorobenzène n'avait pas d'intérêt, ce corps étudié vers 1910 ayant une constante à la fois beaucoup moins bien connue et beaucoup plus élevée que CS₂.

On a en effet trouvé les valeurs

$$B = 3,85 B_s \quad \text{pour} \quad \lambda = 636 \mu\mu \quad (12)$$

(B_s constante du sulfure de carbone pour la même radiation) et

$$9,8 \cdot 10^{-7} \quad \text{pour} \quad \lambda = 580 \mu\mu \quad (13)$$

par ailleurs la loi de dispersion observée par SZIVESSY⁽¹⁴⁾ permet de calculer la valeur

$$B = 10,5 \cdot 10^{-7} \quad \text{pour} \quad \lambda = 546 \mu\mu.$$

Mes propres observations conduisirent, par l'application directe de la proportionnalité des valeurs de η

aux valeurs des constantes de KERR de 2 liquides soumis dans la même cellule à la même tension (*), à trouver, pour une longueur d'onde de 0,546 μ ,

$$\begin{aligned} B_{C_6H_5Cl} &= 345 B_s, \\ \text{soit} \quad 3,45 \times 3,6315 \cdot 10^{-7} &= 12,53 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

La seule conclusion que nous soyons tenus de tirer de cet ensemble d'expériences, c'est que, à la précision près de la méthode actuelle, les molécules dissoutes peuvent être considérées comme des pelotes statistiques sphériques, la particule équivalente étant une sphère, d'après une remarque de SADRON dans les discussions du colloque des hauts Polymères de 1946⁽¹⁵⁾, ici applicable « à des chaînes suffisamment longues et souples pour que leur forme la plus applicable soit une pelote sphérique ».

En effet l'assimilation de la molécule à une sphère a pour effet de confondre les polarisabilités selon tous les axes, d'où annulation de la constante de KERR.

La solution est assimilable à une dispersion de molécules isotropes qui n'altère pas les propriétés du solvant (lui-même choisi aussi neutre que possible dans ce domaine).

Ces résultats sont à rapprocher de certains résultats non publiés de la Faculté de Toulouse sur les hauts polymères à l'état solide non fibreux, témoignant d'une isotropie totale. B. PERSOZ, dans son Introduction à la Rhéologie, a également souligné cette caractéristique des hauts polymères à l'état solide⁽¹⁶⁾.

Macromolécules rigides.

On a coutume d'assimiler, en première approximation, ces molécules à des ellipsoïdes de révolution, dont la constante de diffusion de rotation qui caractérise leur mouvement brownien, est liée au temps de relaxation de leur orientation, qui intervient dans le phénomène de KERR, par la relation :

$$\tau = \frac{1}{3D}.$$

Certains acides nucléiques sont intéressants sous cet angle, en particulier l'acide désoxyribonucléique, communément désigné sous le vocable A.D.N., partie constitutive essentielle du noyau de la cellule vivante, isolé déjà depuis 1930 par certains expérimentateurs^(18, 19). Ce corps fut étudié pour la première fois par le Professeur BENOÎT à propos du

(*) A la précision près de l'identité des 2 tensions, c'est-à-dire avec une erreur provenant : 1° du manque de stabilité du secteur — 2° des précisions de lecture et d'étalonnage du voltmètre.

phénomène de KERR, en 1951 ⁽²⁰⁾. La valeur de la constante de KERR de l'échantillon étudié fut déterminée en prenant comme corps de référence, pour l'appareillage utilisé, le nitrobenzène. La valeur de $\frac{B}{c}$ (c étant la concentration), extrapolée à concentration nulle, fut trouvée égale à

$$9,5 \text{ c.g.s.}$$

La courbe donnant la valeur de Δn en fonction du temps lors de l'établissement d'un champ électrique en impulsions rectangulaires lui permit d'affirmer que les molécules en solution ne portaient pas de moment permanent mesurable, c'est-à-dire que le phénomène de KERR était présent par création d'un moment induit, par le champ électrique, dans la molécule d'acide désoxyribonucléique.

D'autre part la littérature relative aux propriétés physico-chimiques d'échantillons d'A.D.N. nous livre, entre autres études, celle de C. WIPPLER, qui en 1956 ⁽²¹⁾ étudia le comportement, vis-à-vis de la lumière diffusée, de macromolécules soumises à un champ électrique. Sur les 2 échantillons étudiés, un seul portait manifestement un moment permanent, résultat contradictoire par rapport au précédent.

Il n'était donc pas inutile de tenter de réitérer des expériences de biréfringence électrique sur des échantillons divers d'A.D.N., ces expériences pouvant livrer, en plus des valeurs de constantes de KERR éventuellement dissemblables, des caractéristiques de constantes de diffusion de rotation et de moments électriques.

Étude de la biréfringence électrique provoquée dans une solution de molécules de temps de relaxation τ , par un champ électrique sinusoïdal.

BENOÎT ⁽²²⁾ a étudié la biréfringence électrique provoquée sur des molécules de temps de relaxation τ , en partant de l'équation qui détermine la fonction de répartition conditionnée par la présence du champ électrique

$$\Delta^2 f + \frac{1}{kT} \operatorname{div} f \operatorname{grad} \omega = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}$$

en traitant séparément l'orientation :

1° Provenant de la présence d'un moment permanent;

2° Provenant de la présence d'un moment induit, les deux circonstances étant généralement superposées dans la molécule.

En supposant que le milieu est soumis à un champ électrique de la forme :

$$E = E_{eff} \sqrt{2} \cos \omega t.$$

1° Dans le premier cas (moment permanent) :

$$\Delta n = \Delta n_0 \left(\frac{1}{1 + 9/4 \omega^2 \tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \sqrt{1 + 9/4 \omega^2 \tau^2}} \right)$$

avec

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{5\omega\tau}{2 + 3\omega^2\tau^2}.$$

2° Dans le deuxième cas (moment induit) :

$$\Delta n = \Delta n_0 \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \right]$$

avec

$$\operatorname{tg} \delta_1 = \omega\tau$$

Δn_0 exprimant, dans chaque cas, la différence d'indices provoquée par E_{eff} .

Les mêmes résultats présentés sous une autre forme avaient été énoncées par PETERLIN et STUART ⁽²³⁾ en faisant intervenir le temps de relaxation τ_2 correspondant à la constante diélectrique, et lié au premier temps de relaxation par la relation :

$$\tau_2 = \frac{2}{3} \tau.$$

Si donc l'on soumet une solution diluée (pour éviter l'interaction entre molécules) de molécules possédant un temps de relaxation τ à un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω :

A. dans le cas où les molécules ne présentent qu'un moment *induit*, la biréfringence obtenue est de forme sinusoïdale en fonction du temps, axée sur $\Delta n = \Delta n_0$, et

$$\Gamma = \left(\frac{\Delta n}{\Delta n_0} \right)_{int} = 1 + \cos(2\omega t - \delta_1) \cos \delta_1;$$

le maximum et le minimum de cette fonction ont pour valeurs respectives :

$$1 + \cos \delta_1 \quad \text{et} \quad 1 - \cos \delta_1$$

le minimum $1 - \cos \delta_1$ étant positif, la biréfringence ne changera pas de signe pendant la période.

B. Au contraire si le moment induit est absolument négligeable devant un moment permanent effectivement présent, la valeur de :

$$\Gamma = \left(\frac{\Delta n}{\Delta n_0} \right)_{perm} = \frac{1}{1 + 9/4 \omega^2 \tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \sqrt{1 + 9/4 \omega^2 \tau^2}}$$

oscillera autour de l'axe

$$y = \frac{1}{1 + 9/4 \omega^2 \tau^2}$$

et le minimum

$$\frac{1}{1 + 9/4\omega^2\tau^2} - \frac{1}{\sqrt{(1 + \omega^2\tau^2)(1 + 9/4\omega^2\tau^2)}} - \frac{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2} - \sqrt{1 + 9/4\omega^2\tau^2}}{(1 + (9/4)\omega^2\tau^2)\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}}$$

sera toujours négatif.

Ceci étant valable, dans un cas comme dans l'autre, pour des solutions monodispersées, c'est-à-dire dans lesquelles on ne rencontre qu'une seule sorte de molécules, présentant une seule valeur de D , donc de τ .

Mise en évidence de la courbe $\Gamma = f(t)$.

Supposons que nous ayons affaire à une tension électrique dont la pulsation est celle du secteur, telle que celle qui est utilisée dans le montage décrit ci-dessus (p. 3), c'est-à-dire

$$\omega = 2\pi \times 50 = 314.$$

D'autre part, supposons, comme dans le montage précité, que l'on puisse apprécier avec une précision suffisante, θ , l'angle de calage du stator du moteur synchrone portant le stroboscope. Ici la position de l'aiguille solidaire du couple hélicoïdal qui commande le mouvement peut être appréciée, sur un cadran, au 1/10 de degré près. Nous l'avons dit, le moteur fait 1 500 t/m, soit 25 t/s. — le disque en plexiglas comportant 4 encoches transparentes, angulairement équidistantes, une variation graduelle de 180° dans le calage du stator permettra d'explorer une période entière de la tension. Par conséquent, si l'on trace la courbe qui donne la biréfringence mesurée à l'analyseur à pénombre en fonction de l'angle θ , cet angle étant proportionnel à la variable ωt , nous obtiendrons, toujours pour des solutions monodispersées, la courbe A, la courbe B, ou la courbe A + B.

Si l'on décrit :

$$\begin{aligned} (\Delta n_0)_{ind} &= \lambda B_{ind} E_{eff}^2 \text{ (courbe A)} \\ (\Delta n_0)_{perm} &= \lambda B_{perm} E_{eff}^2 \text{ (courbe B)} \end{aligned}$$

on aura, dans le cas d'une courbe du type A + B :

$$\Delta n = E_{eff}^2 B_{ind} \left[\left(1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}} \right) + B_{perm} \left(\frac{1}{1 + 9/4\omega^2\tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2} \sqrt{1 + 9/4\omega^2\tau^2}} \right) \right].$$

Mesures effectuées sur des échantillons d'acide désoxyribonucléique (A.D.N.).

Trois échantillons de cet article nucléique nous ont été confiés. Leurs caractéristiques sont données plus bas.

Seul le premier échantillon, en provenance des Schwarz Laboratories, de New York, primitivement prêté par l'Institut du Cancer de Villejuif, se révéla capable d'être directement mis en solution dans le solvant ternaire mis au point comme capable de supporter la tension de la cellule de KERR.

Ce solvant était ainsi constitué :

— dissolution du produit dans 1/2 cm³ d'eau échangée, de résistivité supérieure à 1 mégohm.

— dilution de cette solution dans 20 cm³ d'acétone R. P.

— extension de la solution obtenue à 100 cm³ par de l'éther éthylique R. P.

Il y eut d'ailleurs de légères variantes nécessitées par le fait que, sans doute à cause de la réaction hygroscopique du produit, certaines solutions, primitivement uniquement opalescentes, cristallisèrent spontanément sous des influences diverses, par exemple des irrégularités dans la surface interne des récipients, jouant ainsi le rôle de centres de cristallisation. Il a fallu, dans ce cas, réduire la quantité d'acétone, qui se trouvait au contraire tout juste suffisante au début des essais.

La solution ainsi constituée, homogène, supportait parfaitement bien la tension dans la cellule de KERR, sans provoquer de chute de voltage.

Une première série d'essais fut effectuée, sur une solution de $c = 0,01$ %, par lecture directe de l'angle φ à l'analyseur à pénombre, en versant la solution dans une cellule et en appliquant à celle-ci une tension dont la valeur efficace ne devait guère dépasser 400 volts, BENOÎT ayant signalé dans sa thèse qu'une tension supérieure désorganisait les molécules d'A.D.N.

Le deuxième échantillon d'A.D.N. avait été préparé à l'Institut Pasteur par M. BELJANSKY. — Malheureusement il n'a pas été possible de dissoudre en totalité les 10 mg dans le 1/2 cm³ d'eau échangée. — Il sera donc nécessaire d'effectuer la dissolution dans une quantité d'eau plus grande et de réduire la solution à l'étuve, mais dans des conditions suffisamment thermostatiques pour ne pas atteindre une température néfaste à la stabilité de cet A.D.N.

* * *

Le troisième échantillon consiste en une vingtaine de mg qui nous ont été confiés par M^{me} KHOUVINE, de l'Institut Rotschild de Biologie Physico chimique.

Cet échantillon était prélevé sur une masse d'A.D.N. rigoureusement pur, préparé à partir de *cellules cancéreuses*.

Celui-ci, très sec et de structure fibreuse, a été très difficile à mettre en solution, beaucoup plus encore que le précédent (24 h pour dissoudre 10 mg dans 100 cm³ d'eau échangée). La réduction volumé-

trique dans les conditions demandées est pour l'instant irréalisable.

Cet acide désoxyribonucléique, ou plutôt son sel de sodium, a donné lieu à une remarque qu'il n'est pas inutile de signaler.

Taux de Na contenu par le 3^e échantillon d'A.D.N.

Lors de mes premiers essais, avant d'avoir trouvé le solvant ternaire pouvant servir de véhicule isolant à l'acide désoxyribonucléique ou à son sel de Na, et avant d'avoir obtenu l'A.D.N. préparé par les Schwarz Laboratories, je fis moi-même un certain nombre d'essais d'extraction d'A.D.N. à partir du thymus de veau, à l'aide du procédé de SEVAG⁽²⁴⁾ d'extraction par le chloroforme. — Je suivais l'enrichissement des fractions successives en A.D.N. à l'aide d'un spectrographe UV.

Le point important, à partir d'un certain moment, se trouva être l'élimination, par dialyse, aussi complète que possible, du ClNa, infailliblement présent en quantités non négligeables dans tout matériau d'origine animale. Je fus donc amenée à suivre ce taux d'élimination au spectrophotomètre à flamme.

Il s'agissait en effet, quelque soit son origine, d'obtenir des échantillons d'A.D.N. aussi privés que possible du ClNa, à cause de la forte activité ionique de ce composé, indésirable dans une cellule de KERR.

Ce 3^e échantillon, d'une très grande pureté, ne contenait pas d'ion Cl^- ainsi que je l'ai vérifié moi-même à l'aide du nitrate d'argent.

La détermination du taux de sodium devait donc, en principe, donner la proportion du sodium lié à la molécule d'A.D.N.

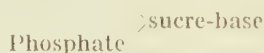
On trouva 14,4 mg/l pour une solution d'A.D.N. à 0,01 % qui contenait donc 100 mg d'A.D.N. dans un litre de solution.

Cet extrait de cellules cancéreuses contenait donc : 14,4 % de Na.

(Détermination faite le 1-10-54 par M^{lle} LONGUEVALLE au spectrophotomètre à flamme de la Faculté de Pharmacie).

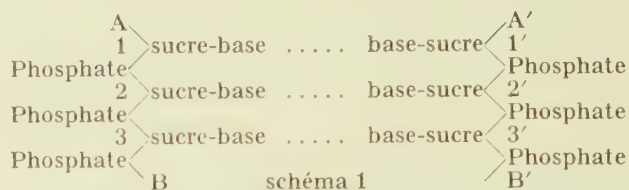
Ce taux représente le *double* du Na présent à saturation dans la molécule d'A.D.N. telle que la structure actuellement admise la représente.

Le dernier modèle admis est en effet, d'après CRICK et WATSON (22), celui d'une combinaison de 2 chaînes hélicoïdales enroulées autour du même axe, les nucléotides



de chaque chaîne étant reliées aux nucléotides de l'autre chaîne qui lui font face par les bases.

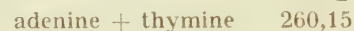
On a donc le schéma suivant :



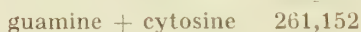
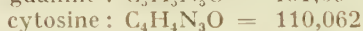
... A123A' ... et ... B1'2'3'B' ... représentent les 2 rampes hélicoïdales en question.

Il y a de plus une nécessité : les 4 bases présentes dans les chaînes : adenine, thymine, guanine et cytosine sont toujours liées de telle sorte que ce sont, soit les 2 premières, soit les 2 dernières qui constituent la jonction d'un diamètre tel que 11', 22', etc...

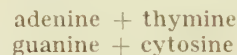
Or



et



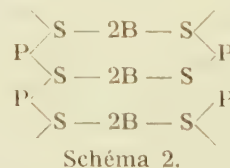
on a donc affaire à deux couplages :



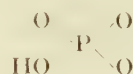
qui se succèdent dans un ordre quelconque, et dont la contribution est la même au poids moléculaire total, avec une pression meilleure que 1 %, c'est-à-dire que la précision de la détermination du taux de Na.

Par conséquent, à cette précision près, toutes les lignes du schéma données p. 22 sont identiques au point de vue pondéral: nous pouvons appeler 2B l'ensemble des éléments qui se trouvent entre 2 sucres situés sur un même diamètre.

On a donc (S = sucre, P = phosphate)



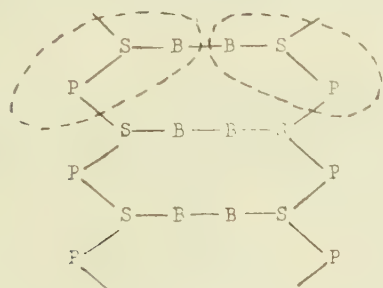
les sucres sont identiques, ce sont des désoxyriboses;
remplaçons P par sa formule



Les phosphates dérivés de $\text{PO}(\text{OH})_3$ donnent au P pentavalent 2 valences liées à un atome O, 2

valences liées par une liaison avec un sucre, il ne reste en fait de neutralisation que la possibilité d'introduire 1 atome de Na par sommet.

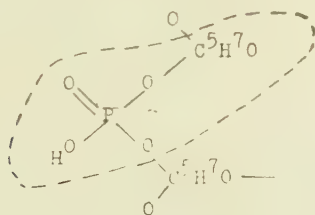
A la structure des extrémités près, inconnues et qui n'a donné lieu qu'à des considérations sur le phénomène de duplication qui intervient dans la mitose ⁽²⁶⁾, un groupe de $2n$ nucléotides (n par hélice) a un poids moléculaire de



soit

$$M = n \left[2 \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \mid \\ \text{O} \end{array} + \text{C}_5\text{H}_7\text{O} \right) + 260 \right]$$

car en détaillant davantage le schéma 3, au voisinage d'un sommet, on trouve :



D'où l'individualisation en traits pointillés.
Par conséquent

$$M = n[2[217,096] + 260] \\ = n \times 694,192.$$

D'où une proportion de Na (2 atomes pour 2 nucléotides).

$$\frac{46}{694,192} = 6,63 \, \%.$$

La proportion trouvée étant à peu près le double, (on peut considérer que l'écart entre 14,4 et le double réel provient de la petitesse du poids de l'échantillon étudié, 10 mg, donnant une forte imprécision sur la proportion). Ceci ne peut s'expliquer que par rupture d'une liaison avec un sucre par sommet, permettant la neutralisation, par le sodium, d'une valence supplémentaire. On suppose évidemment que la double liaison avec l'atome d'oxygène subsiste, par une permanence du caractère phosphate.

Tout ceci suppose que la pureté du produit est obtenue par un lavage aussi complet que possible de la soude à l'état libre, qui intervient dans certains modes de préparation.

On peut d'ailleurs imaginer une neutralisation qui se rapproche de plus en plus du double de la neutralisation théorique si le nombre de liaisons rompues varie de 0 à $2n$.

Il est à noter que ces considérations étaient déjà valables avant l'hypothèse de CRICK et WATSON, en utilisant le modèle de tétranucléotides empilées suggéré par LESPAGNOL et POLONOWSKY ⁽²⁷⁾.

Il est bien évident qu'il serait nécessaire, pour tirer des conclusions définitives, de comparer des résultats d'extraction entièrement saturés en Na, à partir de tissus sains, d'une part et des mêmes tissus prélevés sur une tumeur cancéreuse, avec suffisamment de résultats pour obtenir une moyenne.

Reprenons les considérations sur le premier échantillon qui seul a donné lieu à des mesures quantitatives.

Étude de la biréfringence électrique de l'acide désoxyribonucléique en provenance des Schwartz Laboratories de New York.

Essai effectué sur des solutions de concentration $c = 0,01 \, \%$.

Un examen de la biréfringence obtenue pour une variation continue de l'angle de calage du stator du moteur synchrone portant le stroboscope, dont l'amplitude totale est 90° , donna les résultats suivants pour la longueur d'onde $\lambda = 546 \, \mu\mu$.

TABEAU

(Lecture à l'analyseur à pénombre) (fig. 5).

Stroboscope degrés	Φ degrés	Stroboscope degrés	Φ degrés
— 50	295,30	+ 10	295,03
— 40	294,66	+ 20	295,40
— 30	293,95	+ 30	295,33
— 20	293,68	+ 40	295,30
— 10	293,78		
0	294,28		

Pour $V = 0$ on a 295,79

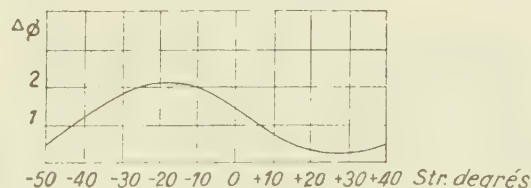


Fig. 5.

La biréfringence ne change pas de signe au cours du temps, nous sommes donc dans le cas d'un moment induit (cf. p. 6).

On peut d'après cette courbe obtenir une valeur approximative du temps de relaxation τ et de la constante de KERR B' de la solution.

Temps de relaxation.

Cette valeur peut être obtenue en observant que :

$$1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} = \frac{\text{ordonnée du max}}{\text{ordonnée moyenne}} = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$

La sinusoïde alterne autour de l'axe :

$$\Phi = 1,21^\circ.$$

Les essais ont été effectués dans une cellule de 25,5 cm.

La biréfringence de S²C mis dans une cellule de KERR de même écartement d'électrodes, mais de longueur 34,42 cm atteint un maximum de 7,2°. En négligeant la correction d'extrémités d'électrodes (voir CHAUMONT T. V. p. 18), le maximum que l'on atteindrait dans la cellule ayant contenu l'A.D.N. aurait pour valeur :

$$\frac{7,2^\circ \times 25,5}{34,42} = 5,33^\circ$$

l'axe d'oscillation (correspondant à Δn_0), est alors à une ordonnée de 2,665°.

Les tensions efficaces correspondantes étant respectivement de

$$\begin{aligned} 400^v & \text{ pour la solution d'A.D.N.} \\ 5 \ 400^v & \text{ pour S}^2\text{C,} \end{aligned}$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{B_{\text{ADN}}}{B_{\text{S}^2\text{C}}} &= \frac{B'}{B} = \frac{V^2}{V'^2} \frac{\beta'}{\beta} = \left(\frac{5 \ 400}{400} \right)^2 \times \frac{1,21}{2,665} \\ &= (13,5)^2 \times 0,454 = 182,25 \times 0,454 \\ &= 82,74 \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} B_{\text{ADN}, 546,7} &= 2,6315 \cdot 10^{-7} \cdot 82,74 = 217,73 \cdot 10^{-7} \\ &= 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ c.g.s.} \end{aligned}$$

Comparaison avec la valeur donnée par BENOÎT.

BENOÎT a donné dans sa thèse (20) la représentation graphique de $B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2}$ en fonction de la concentration en A.D.N. dans le but de mesurer $\left(\frac{B}{c} \right)_{c=0}$.

Le point expérimental donné pour $c = 0,01 \%$ est

$$B = 3,56 \cdot 10^{-4} \text{ c.g.s.}$$

D'ailleurs la solution étudiée dans cet ouvrage est bidispersée avec des valeurs de D :

$$400 \text{ sec}^{-1} \quad \text{et} \quad 1 \ 150 \text{ sec}^{-1}$$

ce qui correspond à des temps de relaxation :

$$\tau_2 = 8,33 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad \tau_3 = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$$

pour des molécules dotées d'un moment induit.

* * *

Ces valeurs de τ , celle qui est donnée ici et celles qui résultent de l'étude de BENOÎT, donneraient, pour des solutions monodispersées correspondant respectivement à

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ s} \\ \tau_2 &= 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ s} \\ \tau_3 &= 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ s.} \end{aligned}$$

des angles de phase par rapport au carré de la tension, en courant alternatif, égaux respectivement aux moitiés des angles dont les tangentes sont égales à :

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 788,14 \cdot 10^{-3} = 0,788 \ 1 \\ \gamma_2 &= 2 \ 615,62 \cdot 10^{-4} = 0,261 \ 6 \\ \gamma_3 &= 907,46 \cdot 10^{-4} = 0,090 \ 7 \end{aligned}$$

Soient

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{38^\circ 14',5}{2} = 19^\circ 7',25 \\ \Phi_2 &= \frac{14^\circ 39',6}{2} = 7^\circ 19',8 \\ \Phi_3 &= \frac{5^\circ 10',9}{2} = 2^\circ 35',45 \end{aligned}$$

Les enregistrements de ces courbes par un procédé photoélectrique quelconque, donneraient un décalage non négligeable par rapport à la courbe de S²C par exemple, dont le temps de relaxation peut être considéré comme négligeable à cette échelle, et dont par conséquent la courbe, avec une fréquence double, a les mêmes axes de symétrie que la tension.

Pour obtenir une meilleure précision dans la détermination de la constante de KERR de l'A.D.N., il était nécessaire d'éliminer d'une part la correction de longueur de condensateur formé par les 2 électrodes, et de l'autre les erreurs dues à la variation du secteur, relativement élevée et complètement incohérente, et à l'imprécision de lecture et d'étalonnage des appareils de mesure.

En opérant par compensation de la biréfringence produite dans l'A.D.N. à l'aide d'une seconde cellule remplie de S²C, branchée sur la même résistance placée aux bornes du secondaire du transformateur H.T., on a l'avantage d'avoir, sur les 2 cellules dont les biréfringences doivent se compenser, 2 tensions dont les variations les laissent proportionnelles l'une à l'autre.

Le principe est le suivant :

Maintenues dans un appareillage en plexiglas dont les mouvements d'ensemble et relatifs à chaque support permettent l'alignement des zones utiles de chaque cellule (²⁷), les cellules sont disposées de manière à présenter des champs électriques parallèles ou perpendiculaires, suivant les signes respectifs des constantes des substances en présence.

Électriquement, les 2 cellules sont branchées de la manière suivante :

1° Celle qui contient S²C, théoriquement aux bornes du secondaire du transformateur H.T.

2° Celle qui contient la solution d'A.D.N., aux bornes d'une fraction de la résistance branchée en parallèle avec le secondaire du transformateur, cette fraction étant choisie de telle sorte que les différences de marche $l\Delta n_0$, $l'\Delta n_0'$, soient égales.

Les 2 cellules sont construites aussi identiques que possible, mais comme pratiquement elles ne peuvent l'être d'une manière rigoureuse, il existe un coefficient de correction que l'on devra déterminer dans une expérience préliminaire.

Compensation.

Exprimons la valeur de la différence de marche provoquée dans chaque cellule.

1° *Cellule contenant S²C.*

$$\delta = l \Delta n = l \Delta n_0 (1 + \cos 2\omega t)$$

La biréfringence produite, exprimée en angle de rotation de l'analyseur, a pour valeur :

$$\varphi = \pi \frac{\delta}{\lambda} = \pi l \frac{\Delta n_0}{\lambda} (1 + \cos 2\omega t)$$

or

$$\frac{\Delta n_0}{\lambda} = B_0 E_{eff}^2$$

B est la constante de KERR de S²C, et $E_{eff} = \frac{V_{eff}}{e}$,

e étant l'écartement d'électrodes de cette première cellule :

d'où :

$$\varphi = \pi l B \frac{V_{eff}^2}{e^2} (1 + \cos 2\omega t)$$

2° *Cellule contenant la solution d'A.D.N. à la concentration étudiée :*

Caractéristiques correspondantes : l', B', E' soit

$\frac{V'}{e'}$, d'où :

$$\varphi' = \pi l' B' \frac{V'^2_{eff}}{e'^2} (1 + \cos (2\omega t - \delta_1) \cos \delta_1).$$

Choisissons les tensions efficaces V_{eff} et V'_{eff} de telle sorte que :

$$\pi l B \frac{V_{1eff}^2}{e^2} = \pi l' B' \frac{V'^2_{1eff}}{e'^2} (a).$$

Expérience préliminaire permettant de connaître le coefficient.

$$\eta = \frac{l'}{e'^2} : \frac{l}{e^2}.$$

On remplit les 2 cellules de sulfure de carbone. Pour un réglage satisfaisant du rapport des tensions, la compensation est établie quelque soit ωt . Dans ce cas :

$$\pi l B \frac{V_{eff}^2}{e^2} = \pi l' B' \frac{V'^2_{eff}}{e'^2}$$

$\eta = \frac{l'}{e'^2} : \frac{l}{e^2}$ est le rapport cherché voisin de 1, qui a pour valeur :

$$\frac{V_{eff}^2}{V'^2_{eff}}$$

La valeur de η sera donnée par le rapport des résistances branchées respectivement aux bornes de chaque cellule, celles-ci étant pratiquement isolantes.

On choisira les cellules de telle sorte que :

$$V_{eff} > V'_{eff} \quad \text{c'est-à-dire que} \quad \frac{l'}{e'^2} > \frac{l}{e^2}$$

V_{eff} est la tension totale correspondant à la totalité de la résistance branchée aux bornes du secondaire du transformateur.

R_{tot} et R' étant les résistances branchées aux bornes des cellules 1 et 2

$$\frac{V_{eff}}{V'_{eff}} = \frac{R_{tot}}{R'}$$

et

$$\frac{l'}{e'^2} / \frac{l}{e^2} = \left(\frac{R_{tot}}{R'} \right)^2$$

écrivons à nouveau la condition (a) :

$$\pi l B \frac{V_1^2}{e^2} = \pi l' B' \frac{V'^2_1}{e'^2}; \quad \frac{B'}{B} = \frac{l}{e^2} : \frac{l'}{e'^2} \times \frac{V^2_{1,eff}}{V'^2_{1,eff}}$$

or

$$\frac{V_{1,eff}}{V'_{1,eff}} = \frac{R_{tot}}{R'_1}$$

d'où

$$\frac{B'}{B} = \left(\frac{R'}{R_{tot}} \right)^2 \times \left(\frac{R_{tot}}{R'_1} \right)^2$$

$$\frac{B'}{B} = \left(\frac{R'_1}{R'_1} \right)^2$$

R' étant la résistance (fraction de celle qui est branchée au secondaire du transformateur) branchée aux bornes de la 2^e cellule (qui contiendra la solution d'A.D.N. dans l'expérience définitive) lorsque cette deuxième cellule est remplie de S²C dans l'expérience préliminaire

et R₁' la résistance branchée aux bornes de cette seconde cellule lorsque celle-ci est remplie avec la solution d'A.D.N.

Notons tout de suite que la proportionnalité des voltages aux fractions de résistance du secondaire n'est exacte qu'à la précision près suivante : les selfs des résistances de plusieurs dizaines de milliers d'ohms de fil fin bobiné sur stéatite mises en séries, n'est pas négligeable (1/20^e de la résistance environ), mais la tension en quadrature avec la chute ohmique produite par la self-inductance est telle que le manque rigoureux de proportionnalité des selfs aux résistances, déterminé par le bobinage, n'affecte qu'en second ordre les triangles des tensions, sensiblement homothétiques.

Réalisation de la condition de compensation :

$$l \Delta n_o = l' \Delta n_o'.$$

La différence de marche résultante, Λ , produite sur un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ est liée à la rotation de l'analyseur à pénombre rétablissant l'égalité d'éclairement des plages par

$$\beta = \pi \frac{\Lambda}{\lambda}. \quad (\text{Fig. 4}).$$

Cette grandeur a pour valeur

$$\begin{aligned} \Lambda &= l' \Delta n' - l \Delta n \\ &= l' \Delta n' [1 + \cos (2\omega t - \delta_1) \cos \delta_1] - l \Delta n_o (1 + \cos 2\omega t) \\ \text{ou} \\ l \Delta n_o (1 + \cos (2\omega t - \delta_1) \cos \delta_1 - 1 - \cos 2\omega t) \\ \Lambda &= l \Delta n_o \cos (2\theta - \delta_1) \cos \delta_1 - \cos 2\theta \end{aligned}$$

Appelons σ la quantité

$$\begin{aligned} \frac{\Lambda}{l \Delta n_o} &= \sigma = [\cos 2\theta \cos \delta_1 + \sin 2\theta \sin \delta_1] \cos \delta_1 - \cos 2\theta \\ &= \cos 2\theta (\cos^2 \delta_1 - 1) + \sin 2\theta \sin \delta_1 \cos \delta_1 \\ &= \sin 2\theta \sin \delta_1 \cos \delta_1 - \cos 2\theta \sin^2 \delta_1 \\ &= \sin \delta_1 [\sin 2\theta \cos \delta_1 - \cos 2\theta \sin \delta_1] \\ &= \sin \delta_1 \sin (2\theta - \delta_1) \\ \sigma &= \sin \delta_1 \sin (2\theta - \delta_1) \end{aligned}$$

ou toute autre quantité proportionnelle introduite précédemment est une sinusoïde anamorphosée, dans le rapport $\sin \delta_1$ pour Λ , et dont la phase est $\frac{\pi}{4} + \frac{\delta_1}{2}$ par rapport à la tension

$$V = V_{o_{eff}} \sqrt{2} \cos \omega t.$$

Cette courbe ayant pour axe d'alternance l'axe des x est caractérisée par ce fait que ses points d'intersection avec cet axe : A, B, et C sont équidistants.

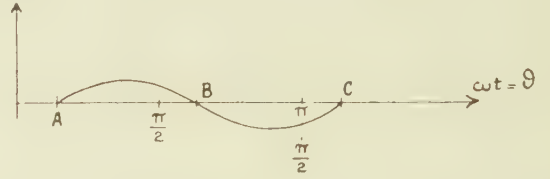


Fig. 6.

Que se passe-t-il si la condition

$$l \Delta n_o = l' \Delta n_o',$$

n'est pas réalisée, c'est-à-dire si, par suite d'un réglage approximatif des résistances, ces deux quantités diffèrent de toute valeur d'erreur relative donnée à l'avance?

La quantité Λ qui a pour valeur :

$$\Lambda = l' \Delta n_o' [1 + \cos (2\theta - \delta_1) \cos \delta_1] - l \Delta n_o (1 + \cos 2\theta)$$

peut s'exprimer à partir de

$$\begin{aligned} \frac{l' \Delta n_o' - l \Delta n_o}{l \Delta n_o} &= k \\ l' \Delta n_o' &= (k + 1) l \Delta n_o \\ \Lambda &= \Delta n_o l [(k + 1) [1 + \cos [2\theta - \delta_1] \cos \delta_1] - [1 + \cos 2\theta]] \\ \text{soit} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma &= k + k \cos [2\theta - \delta_1] \cos \delta_1 + 1 + \cos [2\theta - \delta_1] \cos \delta_1 - 1 - \cos 2\theta \\ &= \cos [2\theta - \delta_1] \cos \delta_1 \times (1 + k) - \cos 2\theta + k \\ &= (1 + k) \cos \delta_1 [\cos 2\theta \cos \delta_1 + \sin 2\theta \sin \delta_1] - \cos 2\theta + k \\ &= \cos 2\theta [(1 + k) \cos^2 \delta_1 - 1] + \sin 2\theta (1 + k) \sin \delta_1 \cos \delta_1 + k \end{aligned}$$

ou, en introduisant l'angle

$$\psi = 2\delta_1$$

avec

$$\begin{aligned} \cos^2 \delta_1 &= \frac{1 + \cos \psi}{2} \quad \text{et} \quad \sin \delta_1 \cos \delta_1 = \frac{\sin \psi}{2} \\ \sigma &= \cos 2\theta \left[(1 + k) \left(\frac{1 + \cos \psi}{2} \right) - 1 \right] \\ &\quad + \sin 2\theta (1 + k) \frac{\sin \psi}{2} + 2k \\ 2\sigma &= [(1 + k) (1 + \cos \psi) - 2] \cos 2\theta \\ &\quad + (1 + k) \sin \psi \sin 2\theta + 2k. \end{aligned}$$

Mettons cette expression sous une forme telle qu'elle ne comporte qu'une seule variable trigono-

métrique :

$$\mu = 2\sigma = \frac{\sqrt{[(1+k)(1+\cos\psi)-2]^2 + [(1+k)\sin\psi]^2}}{(1+k)(1+\cos\psi)-2} \cos 2\theta \\ + \frac{\sqrt{[(1+k)(1+\cos\psi)-2]^2 + [(1+k)\sin\psi]^2}}{\sqrt{1-\delta^2}} + \frac{\sqrt{(1+k)\sin\psi\sin 2\theta + 2k}}{\sqrt{1-\delta^2}}$$

Considérons un angle ε tel que

$$\sin \varepsilon = \frac{(1+k)(1+\cos\psi)-2}{\sqrt{[(1+k)(1+\cos\psi)-2]^2 + [(1+k)\sin\psi]^2}}$$

nous aurons alors

$$\cos \varepsilon = \frac{(1+k)\sin\psi}{\sqrt{[(1+k)(1+\cos\psi)-2]^2 + [(1+k)\sin\psi]^2}}$$

d'où

$$\mu = \frac{\sqrt{[(1+k)(1+\cos\psi)-2]^2 + [(1+k)\sin\psi]^2}}{\sin(2\theta + \varepsilon) + 2k}$$

σ et μ ont pour axe d'alternance une droite parallèle à l'axe des abscisses et d'ordonnée k ; leur courbe représentative coupe l'axe d'alternance aux points d'abscisses :

$$2\theta - \varepsilon = (2k + 1) \frac{\pi}{2}$$

d'où

$$0 = (2k + 1) \frac{\pi}{4} + \frac{\varepsilon}{2}$$

mais l'axe d'oscillation de σ ayant pour ordonnée la valeur k , les points d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses ne sont pas équidistants.

Considérations sur la stabilité de la tension.

Si la tension n'est pas stabilisée, et si, tout en la maintenant, à l'aide des rhéostats du primaire du transformateur, aussi proche que possible d'une valeur constante, on ne parvient pas à éviter les fluctuations instantanées, les quantités

$$\begin{array}{cc} l\Delta n_0 & \text{et} & l'\Delta n'_0 \\ \text{soient} & & \\ l\Delta BE_{eff}^2 & \text{et} & l'\Delta B'E_{eff}^2 \end{array}$$

restent égales si elles le sont au départ par suite du branchement des 2 cellules sur des fractions différentes d'une même résistance.

De même, si ces deux grandeurs ne sont pas égales au départ, mais différent entre elles de telle sorte que

$$\frac{l'\Delta n'_0 - l\Delta n_0}{l\Delta n_0} = k$$

lorsque E_{eff} et E'_{eff} varient, leur rapport reste constant, ainsi que la valeur de k (toujours compte tenu de la remarque p. 12).

Les points d'intersection de ces courbes avec l'axe des abscisses ont, dans le premier cas, les abscisses θ telles que

$$2\theta = k\pi + \delta_1$$

et, dans le second, θ' telles que

$$\sin(2\theta' + \varepsilon) = \frac{-2k}{\sqrt{[(1+k)(1+\cos\psi)-2]^2 + [(1+k)\sin\psi]^2}}$$

ε étant défini par son sinus. (Le premier cas n'est que le cas particulier $k=0$ du second.)

La variation du secteur ne fait pas varier les abscisses de ces points où la biréfringence est nulle; comme en réalité on ne connaît pas les quantités $l'\Delta n'_0$ et $l\Delta n_0$ mais seulement une quantité proportionnelle à leur différence, qui est la biréfringence observée, on ne peut pas tracer la courbe $\sigma = f(\theta)$ mais celle d'une quantité proportionnelle à $\Lambda = f(\theta)$ dont les intersections avec l'axe des abscisses (points de biréfringence nulle) sont bien celles qui ont été définies précédemment.

Mais les ordonnées de tous les points de la courbe varient dans le rapport du carré des tensions instantanées.

Les valeurs mesurées de la biréfringence, si l'on arrive à maintenir la tension dans une constance relative, ne pourront donner qu'un ordre de grandeur de la valeur de δ_1 .

Ceci pourrait être réalisé par l'introduction d'un stabilisateur de tension à lampes triodes, (précision atteinte dans les meilleures conditions 1/2 %), tout en prenant garde à la distorsion ainsi introduite, ainsi qu'au manque de filtrage de l'harmonique 3 généralement présent d'une manière non négligeable dans la tension du secteur.

On pourrait évidemment tirer B' , δ_1 et l'origine des abscisses angulaires que l'on élimine, des 3 mesures donnant $\Lambda = 0$ pour 3 valeurs de k . En plus de l'illogisme d'un tel procédé, les calculs en sont très longs et d'autant plus inutiles que la valeur résultante pour chacune de ces constantes eût été affectée de toutes les imprécisions initiales augmentées des approximations de calcul; d'autre part, la valeur optimum de k pour que la position en abscisse d'un point d'ordonnée nulle soit connue avec une assez bonne précision est manifestement $k=0$, la dérivée d'une sinusoïde étant maximum aux points d'intersection avec son axe d'oscillation. D'autre part, il est évident que la précision de localisation des points d'ordonnée nulle, qui permet de déterminer la courbe correspondant à $k=0$ dépendra de la biréfringence

correspondant aux fractions de la courbe située en dehors de l'axe des abscisses.

On trouve que la valeur minimum de k décelable par une variation angulaire repérable du stator est de l'ordre de 5.10^{-4} .

Ceci suppose, ce qui est évident, que l'on considère la variation de $\frac{d\sigma}{d\theta}$ comme négligeable par rapport à k lorsque $\sigma \neq 0$.

En imposant à la tension d'être connue au 1/100^e près, on rentre à peu près dans les possibilités de précision de l'appareillage.

En effet, on a :

$$l\Delta n_0 = l.B. \frac{V_{eff}^2}{\lambda e^2}$$

et

$$l'\Delta n'_0 = l'.B'. \frac{V'^2_{eff}}{\lambda e'^2}$$

d'où en négligeant le coefficient de correction

$$\frac{dV''}{V''} = \frac{k}{2}$$

c'est-à-dire que la moitié du coefficient défini plus haut représente la précision sur la tension à appliquer à la solution d'A.D.N. pour avoir la compensation définie par :

$$l\Delta n_0 = l'\Delta n'_0.$$

On a d'autre part :

$$\frac{dB'}{B'} = 2 \frac{dV''}{V''} = k.$$

Donc, si l'on considère que la valeur minimum décelable pour k est 5.10^{-4} et en tenant compte des imperfections inévitables dans la transmission du démultiplicateur, on peut poser :

$$k = 10^{-3}$$

(limite inférieure décelable inhérente à la méthode de mesure angulaire) qui représenterait théoriquement la précision sur la valeur de B .

Ceci imposerait à l'erreur relative sur V'' d'être égale à $\frac{10^{-3}}{2}$.

Mais comme d'après la formule :

$$B' = B \left(\frac{R'}{R_1} \right)^2 \quad (\text{p. 11})$$

le calcul d'erreurs donne :

$$\frac{dB'}{B'} = 2 \frac{dR'}{R'} + 2 \frac{dR'_1}{R'_1} + \frac{dB}{B}$$

Mesure du rapport $\frac{R'}{R_1}$.

Ce rapport sera mesuré par un pont de Wheatstone à rapport comme le montre la figure 7, qui ne comporte pas de système de contrôle ni de stabilisation.

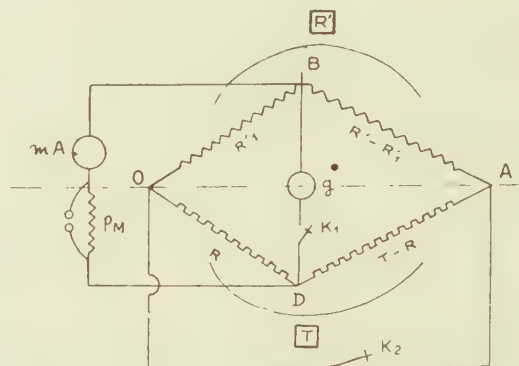


Fig. 7.

La résistance OE représentant les deux bras du pont OD et DE est une résistance étalonée de 10 000 ohms, avec possibilité de variations de 0,1 en 0,1 ohm.

Insertion du pont après les mesures optiques (fig. 8).

Lorsque la cellule 2 est remplie de S²C, l'électrode de droite est reliée, par l'intermédiaire de T, au curseur de la résistance variable de 17 000 ohms

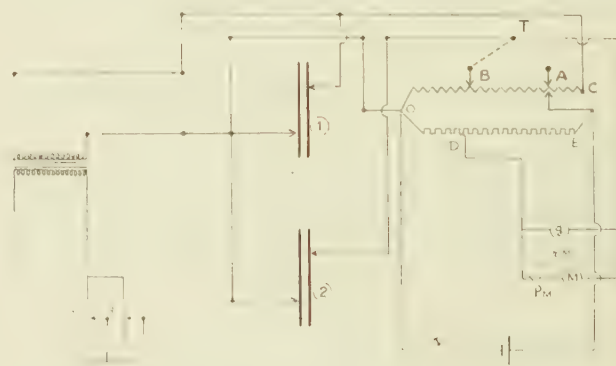


Fig. 8.

branchée à l'extrémité haute tension de l'ensemble de résistances placées, en série les unes avec les autres, en parallèle avec le secondaire de transformateur.

Lorsque la première mesure optique est faite, celle qui sert à déterminer le coefficient de correction de la non-identité des deux cellules, on débranche ce premier curseur, en le maintenant à sa position de mesure.

Lors de la mesure de la constante B' , c'est-à-dire lorsque la deuxième cellule est remplie d'A.D.N., T est relié au curseur B du rhéostat qui se trouve au contraire à l'autre extrémité de l'ensemble de résistances.

A est alors relié à l'extrémité E de la résistance étalonée.

Les quatre bras du pont ainsi OB , BA , ED , DO .

Le bras galvanométrique est constitué par le galvanomètre g (pouvant être mis hors circuit par la clé K_2) — en parallèle avec un ensemble milli ou micro-ampèremètre et résistance en série.

On a les valeurs de résistances :

$$\begin{array}{lll} OB = R'_1 & OBA = R' & BA = R' - R'_1 \\ OD = R & ODA = T & DA = T - R \end{array}$$

avec $T = 10\,000$ ohms.

L'équilibre galvanométrique peut ici s'exprimer par :

$$\frac{R}{T} = \eta = \frac{R'_1}{R'} = \epsilon.$$

L'erreur relative sur ρ est égale à l'erreur relative sur η , cette dernière étant égale à la somme des erreurs relatives sur R et sur T .

Constitution des résistances R et T .

T , résistance fixe qui constitue la suite des 2 bras OD et DA , a pour résistance $10\,000$ ohms, et est constituée de :

9	résistances de	1 000 ^m	au	1/1 000 ^e
9	—	de	100	—
9	—	de	10	—
9	—	de	1	—
10	—	de	0,1	— 1/100 ^e

ainsi l'erreur relative commise sur T ne diffère de 1/1 000 que par :

$$\frac{1}{10\,000} (1^m \times \frac{1}{100} - \frac{1}{1\,000} \times 1^m) < 10^{-8}$$

c'est-à-dire qu'elle est égale à $\frac{1}{1\,000}$ à moins de 1 pour 1 000 près.

Chaque groupe de résistance d'une même valeur est monté sur un même support de bakélite, les jonctions devant permettre de mettre d'une part en série :

$$1000\,n_1, 100\,n_2, 10\,n_3, 1 \times n_4 \text{ et } 0,1\,n_5 \text{ (ohms)}$$

et d'autre part :

$$\begin{array}{l} 1\,000\,(9 - n_1), 100\,(9 - n_2), 10\,(9 - n_3), 9 - n_4 \\ 0,1\,(10 - n_5) \text{ ohms,} \end{array}$$

ce qui permet de lire directement le rapport :

$$\eta = \frac{1}{10\,000} n_1 n_2 n_3 n_4, n_5 (n_i \leq 10).$$

Un premier essai, très approximatif, a donné pour B' une valeur de

$$1,39 \cdot 10^{-4}, \text{ qui est un ordre de grandeur,}$$

car le groupe de cellules actuellement utilisées ne permet pas, en réalité, un enregistrement précis de la courbe :

$$\Lambda = f(\omega t)$$

par suite de la trop grande erreur relative sur de faibles différences de biréfringence.

En effet les cellules sont du modèle indiqué par LUCAS et SCHWOB (*), à cela près que les extrémités sont constituées de bouchons en plexiglas se vissant chacun sur un anneau de même matériau qui appuie sur la face interne de la collerette de verre par l'intermédiaire d'un anneau coupé suivant un diamètre (ce qui permet de l'enfiler autour de la cellule). Les glaces de fermeture sont des disques d'une épaisseur de 3 m/m, travaillés optiquement à une frange près, ce qui limite en principe les contraintes. Mais celles-ci ne sont pas nulles rigoureusement, et comme le dispositif de compensation comporte la traversée de 4 disques, et que les expériences sont longues, à la fin d'une expérience, de telles contraintes apparaissent qui n'y étaient pas au début, et apportent les biréfringences résiduelles.

De plus, même lorsque les disques de fermetures, récemment montés, n'apportent pas de perturbation sensible au contraste des plages d'observation de part et d'autre de la position d'équilibre, l'introduction du liquide apporte une diminution de ce contraste qui rend les mesures tout à fait imprécises, ce qui est encore plus vrai lorsque les deux cellules sont remplies.

Il semble qu'il serait préférable de travailler avec une cuve rectangulaire coupée en deux, avec des cales de verre de dimensions très précises permettant de placer les électrodes des 2 compartiments rigoureusement perpendiculaires ou parallèles.

Ceci éviterait 1° les contraintes, 2° la longueur du temps de réglage d'orientation, autour du faisceau incident, des deux paires d'électrodes actuellement indépendantes (eu égard aux différents dangers de maniement du CS_2). On pourrait également, à l'aide de ce dispositif, mesurer directement par compensa-

tion l'apport d'un soluté à un solvant, par rapport au solvant pur.

Ce dispositif devrait permettre également un refroidissement plus énergique et plus stable, certains affaiblissements de contraste devant être dus partiellement à un léger phénomène de mirage intérieur, en plus de la dépolarisation.

Ce travail a été effectué entièrement sous la direction de M. le Professeur LUCAS, Directeur de l'École Supérieure de Physique et Chimie de Paris. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'orientation qu'il a donnée à mes travaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DEBYE. — *Polar Molecules.*, 1929.
- (2) P. LANGEVIN. — *Le Radium*, 1910, (7), p. 249.
- (3) MAX BORN. — *Annalen der Physik.*, 1918, **55**, 177.
- (4) H. A. STUART. — *Zs. f. Phys.*, 1929, **55**, 358.
- (5) RAMAN et KRISHNAN. — *Proc. Roy. Soc.*, London **117**, 1927, p. 1.
- (6) *Handbuch der Physik*, Ed. 1929, t. XXI, p. 740.
- (7) CHAUMONT. — *Ann. de Phys.*, 1915, IV, p. 61 et 1916, V, p. 17.
- (8) PETERLIN. — *Verhandlungen der Akademie, Ljubljana Mathematische-Physikalische Klasse* 3, 1947.
- (9) LUCAS et SCHWOB. — *J. Phys.*, 1933, IV, p. 287.
- (10) BRUHAT. — *Polarimétrie*, pp. 133 et 134.
- (11) CABANNES. — *Cours d'optique*, III, p. 28.
- (12) *Handbuch der Physik*, Ed. 1929, t. XXI, p. 767.
- (13) H. E. McCOMB. — *Phys. Rev.*, 1909, Bd. **29**, 525.
- (14) *Handbuch der Physik*, Ed. 1929, t. XXI, p. 777.
- (15) SADRON. — Colloque C.N.R.S. « *Hauts Polymères* », 1946, p. 35.
- (16) B. PERSOZ. — *Introduction à l'étude de la rhéologie*, Dunod 1960, p. 148, paragraphe 8-3.
- (17) V. (22).
- (18) E. HAMMARSTEN. — *Biochem. Z.*, 1924, **144**, 383.
- (19) CHARGAFF et DAVIDSON. — « *The Nucleic Acids* », 1955, p. 3.
- (20) H. BENOIT. — *Ann. Phys.*, 1951, **6**, 561.
- (21) C. WHIPPLER. — *J. Chim. phys.*, 1956, **53**, 343.
- (22) H. BENOIT. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 517.
- (23) PETERLIN et STUART. — *Hand und Jahrbuch der chemischen Physik.*, 1943, Bd. 8, IB.
- (24) SEVAG et ses collaborateurs. — *J. biol. Chem.*, 1938, **124**, 425.
- (25) WATSON et CRICK. — *Nature*, 1953, **171**, 964.
- (26) LONGUET-HIGGINS, H. C. ZIMM et H. BRUNO. — *J. Mol. Biol.*, 1960, II, p. 657.
- (27) M. L. ALLAIS. — *J. Phys.*, 1958, **19**, 176 A.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« Résonance magnétique nucléaire comme moyen d'investigation des structures moléculaires ».

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 janvier 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, CHARTRES-LUISANT (E.-ET-L.) FRANCE (1963).
